

(19) 日本特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-37934

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.

識別記号

P I

G 01 N 21/27

G 01 N 21/27

C

G 01 B 11/00

G 01 B 11/00

A

11/26

11/26

Z

H 01 L 31/00

H 01 L 31/00

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-191496

(71) 出願人

富士写真フィルム株式会社

(22) 申請日

平成9年(1997) 7月16日

神奈川県南足柄市中綱10番地

(72) 発明者

納谷 昌之

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

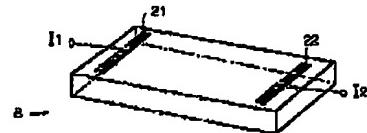
(54) 【発明の名称】 表面プラズモンセンサーおよび暗線位置検出装置

(57) 【要約】

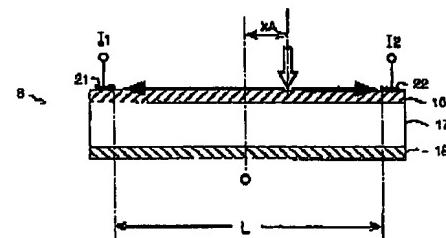
【課題】 表面プラズモンセンサーの光検出手段を高速かつ高感度とし、さらに広ダイナミックレンジが得られるようにする。

【解決手段】 光検出手段7を、ガラス基板2と金属膜3との界面2aで全反射した光ビームの各ビーム成分を受光可能の、該ビーム成分の広がりの方向に延びる受光面と、該受光面の一端に接続された第一の電極21、他端に接続された第二の電極22を備えたフォトダイオードから構成する。界面2aで全反射した、全反射減衰角のビーム成分を含む光ビームが第一および第二の電極21、22間に射され、該両電極21、22から出力される、暗線位置に依存する電流値を演算手段8に入力し、演算手段8において両電流値に基づいて暗線位置を求める。

(a)



(b)



(2)

特開平11-37934

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板、および、この透明基板の一表面側に配された金属膜を備えてなるセンサユニットと、1次元方向に広がる多数のビーム成分を有する光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを、該各ビーム成分が前記透明基板と前記金属膜との界面に対して互いに異なる入射角で入射するよう、かつ、該界面で全反射するよう、該界面に入射せしめる光学系と、

前記界面で全反射した、前記各入射角に対応して互いに異なる反射角で反射する多数のビーム成分を含む光ビームを受光する光検出手段とを備え、

前記界面に入射した光ビームが該界面で全反射減衰を示す角度を検出して、前記金属膜上に配される試料の分析を行う表面プラズモンセンサーにおいて、

前記光検出手段が、前記界面で全反射した光ビームの各ビーム成分を受光可能の、該ビーム成分の広がりの方向に延びる受光面と、該受光面の一端に接続された第一の電極と、他端に接続された第二の電極とを備えたフォトダイオードからなり、

前記第一の電極および第二の電極からそれぞれ出力され、前記両電極間に入射した光ビームの前記全反射減衰を示す角度で入射したビーム成分による前記受光面上の暗線位置に依存する、該光ビームにより生じる光電流の第一の積分光電流値および第二の積分光電流値の差に基づいて前記暗線位置を求める第一の演算手段を備え、該演算手段により求められた前記暗線位置から前記全反射減衰を示す角度を求めるものであることを特徴とする表面プラズモンセンサー。

【請求項2】 前記ビーム成分の広がりの方向をx方向として前記両電極間の中心を原点、前記両電極間の距離をL、前記受光面の単位長さ当たりに光ビームが入射した場合に生じる光電流をI<sub>0</sub>とし、

前記界面で全反射する光ビームが全反射減衰を生じる成分を含まない状態で前記受光面に入射されたときの前記両電極からの出力をそれぞれI<sub>10</sub>、I<sub>20</sub>としたとき、該両出力の関係が、

【数1】

$$I_{10} = I_{20} \cdot \frac{L}{2} I_0$$

となるように前記全反射された光ビームを受光するよう、前記試料の分析の前に、前記光検出手段を位置決める位置決め手段を備え、

前記第一の演算手段が、前記各電極から出力される前記第一の積分光電流値I<sub>1</sub>、前記第二の電極から出力される前記第二の積分光電流値I<sub>2</sub>；

【数2】

$$I_1 = \left( \frac{L}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{L} x_A \right) I_0$$

$$I_2 = \left( \frac{L}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{L} x_A \right) I_0$$

を用いて、

【数3】

$$x_A = \frac{L(L-1)(I_1 - I_2)}{2(I_1 + I_2)}$$

なる演算により、前記受光面上の暗線位置x<sub>A</sub>を求めるものであることを特徴とする請求項1記載の表面プラズモンセンサー。

【請求項3】 光ビームが前記界面の所定の方向の相異なる箇所に同じ入射状態で順次入射するよう、該光ビームの前記界面への入射位置を移動させる第一の入射位置移動手段と、

該光ビームの入射位置の移動に伴って移動する、前記界面で全反射する光ビームが前記光検出手段の前記受光面に入射するよう、該光検出手段を移動させる第一の光検出手段移動手段とを備え、

前記金属膜上に配された試料について前記所定の方向へ1次元的に走査して測定を行うことを特徴とする請求項1または2いずれか記載の表面プラズモンセンサー。

【請求項4】 光ビームが前記界面の前記所定の方向と交差する方向の相異なる箇所に同じ入射状態で順次入射するよう、該光ビームの前記界面への入射位置を移動させる第二の入射位置移動手段と、

該光ビームの入射位置の移動に伴って移動する、前記界面で全反射する光ビームが前記光検出手段の前記受光面に入射するよう、該光検出手段を移動させる第二の光検出手段移動手段とをさらに備え、

前記金属膜上に配された試料について、前記所定の方向および該所定の方向と交差する方向へ2次元的に走査して測定を行うことを特徴とする請求項3記載の表面プラズモンセンサー。

【請求項5】 光ビームが前記界面の所定の方向の相異なる箇所に同じ入射状態で順次入射するよう、移動させる第一の入射位置移動手段と備え、

前記光検出手段の前記受光面が、前記所定の方向にも延びるものであり、

前記光検出手段が、前記所定の方向の一端に第三の電極を備え、他端に第四の電極を備えるものであり、

前記第三の電極から出力される、前記第三および第四の電極間に入射した前記光ビームによって生じる該光ビームの入射位置に依存する第三の電流値と、前記第四の電極から出力される、前記光ビームによって生じる該光ビームの入射位置に依存する第四の電流値との差に基づいて、前記全反射した光ビームの前記所定の方向における入射位置を求める第二の演算手段をさらに備え、

(3)

特開平11-37934

前記金属膜上に配される試料について1次元走査を行うことを特徴とする請求項1または2いずれか記載の表面アラズモンセンサー。

【請求項6】 前記所定の方向をy方向として前記両電極間の距離をM、該両電極間の中心を原点とし、前記第三の電極から出力される前記第三の電流値をI<sub>3</sub>、前記第四の電極から出力される前記第四の光電流値をI<sub>4</sub>、該両電極間に光ビームが入射した場合に生じる光電流をI<sub>y0</sub>としたとき、

前記第二の演算手段が、前記各電極から出力される第三および第四の光電流値、

【数4】

$$I_3 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

$$I_4 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

を用いて、

【数5】

$$y = \frac{M}{2} \cdot \frac{I_4 - I_3}{I_3 + I_4}$$

なる演算により、前記全反射した光ビームの前記所定の方向における入射位置yを求めるものであることを特徴とする請求項5記載の表面アラズモンセンサー。

【請求項7】 前記界面への前記光ビームの入射位置を、前記所定の方向と交わる方向に移動せしめる第二の入射位置移動手段をさらに備え、前記第一の入射位置移動手段と前記第二の入射位置移動手段とにより、前記金属膜上に配される試料について2次元走査を行うことを特徴とする請求項6記載の表面アラズモンセンサー。

【請求項8】 1次元方向に広がる多数のビーム成分を含む光ビームの各ビーム成分を受光可能の、該ビーム成分の広がりの方向に延びる受光面と、該受光面の一端に第一の電極、他端に第二の電極を備えたフォトダイオードからなる光検出手段と、

前記第一の電極および第二の電極からそれぞれ出力される、前記両電極間に入射した光ビームの暗線成分による前記受光面上の暗線位置に依存する、該光ビームの各ビーム成分により生じる光電流の第一の積分光電流値および第二の積分光電流値の差に基づいて前記暗線位置を求める演算手段とからなることを特徴とする暗線位置検出装置。

【請求項9】 前記ビーム成分の広がりの方向をx方向として前記両電極間の中心を原点、前記両電極間の距離をL、前記受光面の単位長さ当たりに光ビームが入射した場合に生じる光電流をI<sub>x0</sub>としたとき、

前記界面で全反射する光ビームが全反射減衰を生じる成分を含まない状態で前記受光面に入射されたときの前記

両電極からの出力をそれぞれI<sub>10</sub>、I<sub>20</sub>としたとき、該両出力の関係が、

【数1】

$$I_{10} = I_{20} = \frac{L}{2} I_0$$

となるように、前記試料分析の前に、前記光検出手段を位置決め手段を備え、

前記演算手段が、前記各電極から出力される前記第一の積分光電流値I<sub>1</sub>、および前記第二の電極から出力される前記第二の積分光電流値I<sub>2</sub>；

【数2】

$$I_1 = \left( \frac{L}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{L} x_A \right) I_0$$

$$I_2 = \left( \frac{L}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{L} x_A \right) I_0$$

を用いて、

【数3】

$$x_A = \frac{L(L-1)(I_1 - I_2)}{2(I_1 + I_2)}$$

なる演算により前記受光面上の暗線位置x<sub>A</sub>を求めるものであることを特徴とする請求項8記載の暗線位置検出装置。

【請求項10】 前記光検出手段の前記受光面が、前記ビーム成分の広がりの方向と直交する方向にも延びるものであり、

前記光検出手段が、前記直交する方向の一端に第三の電極を備え、他端に第四の電極を備えるものであり、前記第三の電極から出力される、前記第三および第四の電極間に入射した前記光ビームによって生じる該光ビームの入射位置に依存する第三の電流値と、前記第四の電極から出力される、前記光ビームによって生じる該光ビームの入射位置に依存する第四の電流値との差に基づいて、前記全反射した光ビームの前記所定の方向における入射位置を求める第二の演算手段をさらに備えたことを特徴とする請求項8または9いずれか記載の暗線位置検出装置。

【請求項11】 前記直交する方向をy方向として前記両電極間の距離をM、該両電極間の中心を原点とし、前記第三の電極から出力される前記第三の電流値をI<sub>3</sub>、前記第四の電極から出力される前記第四の光電流値をI<sub>4</sub>、該両電極間に光ビームが入射した場合に生じる光電流をI<sub>y0</sub>としたとき、

前記第二の演算手段が、前記各電極から出力される第三および第四の光電流値、

【数4】

(4)

特開平11-37934

$$I_3 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

$$I_4 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

を用いて、

## 【数5】

$$y = \frac{M}{2} \cdot \frac{I_4 - I_3}{I_3 + I_4}$$

なる演算により、前記全反射した光ビームの前記直交する方向における入射位置 $y$ を求めるものであることを特徴とする請求項10記載の暗線位置検出装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面プラズモンの発生を利用して試料中の物質を定量分析する表面プラズモンセンサーに関し、特に詳細には、光検出手段を改善した表面プラズモンセンサーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】金属中においては、自由電子が集団的に振動して、プラズマ波と呼ばれる粗密波が生じる。そして、金属表面に生じるこの粗密波を量子化したものは、表面プラズモンと呼ばれている。従来より、この表面プラズモンが光波によって励起される現象を利用して試料中の物質を定量分析する表面プラズモンセンサーが種々提案されている。

【0003】表面プラズモンセンサーにおける分析は以下のようにしてなされる。

【0004】透明基板上に配された金属膜上に分析対象たる試料をのせ、所定の光学系を用いて金属膜に対して透明基板側から光ビームを金属膜と透明基板との界面で全反射するように入射する。光ビームを金属膜に対して全反射角以上の入射角 $\theta$ で入射させると、反射面の金属膜中にエバネッセント波といわれる「にじみ波」が生じる。このエバネッセント波は該金属膜に接している試料中に電界分布をもち、この金属膜と試料との界面に表面プラズモンが発生する。 $\theta$ 偏光された光ビームが金属膜に対して入射されて生じたエバネッセント波の波数ベクトルが上述の表面プラズモンの波数ベクトルと等しく波数整合が成立すると両者は共鳴状態となり、光のエネルギーが表面プラズモンに移行してプラズモンが励起される。この時、光のエネルギーの移行のために全反射した光の強度は著しく低下する。この反射光強度が低下することを全反射減衰といい、このときの入射角度（全反射減衰角 $\theta_{sp}$ ）は金属と接している試料に依存するものであるため、この全反射減衰角 $\theta_{sp}$ を得ることにより試料中の特定物質を定量分析することができる。

【0005】この全反射減衰角 $\theta_{sp}$ を得るために金属膜と透明基板との界面に対して種々の入射角で光ビーム

を入射させてその各入射角で入射した光ビームの反射強度を光検出器により測定する。全反射減衰を生じる角度で入射したビーム成分の反射光強度は極端に低いものであることから、光検出器の受光面上で該ビーム成分の入射位置は暗線となり、その暗線入射位置から全反射減衰角 $\theta_{sp}$ を得ることができる。

【0006】なお、種々の入射角を得るためにには、比較的細い光ビームを偏向させて上記界面に入射させ順次角度を変化させてもよいし、あるいは多数のビーム成分を含む光ビームを上記界面に集束させ各ビーム成分を同時に多数の角度で入射させてもよい。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のような従来の表面プラズモンセンサーにおいては、たとえば、光ビームの偏向にともなって反射角が変化する光ビームを、光ビームの偏向に同期移動する小さな光検出器によって検出したり、反射角の変化方向に沿って延びるエリアセンサによって検出したり、あるいは、種々の反射角で反射した各光ビームを全て受光できる方向に延びるCCD等のエリアセンサによって校出するなどの方法によって、金属膜で反射した光ビームの暗線位置を検出していった。前者のように光検出器を走査する構造とするためには装置全体が複雑になり、また入射角度を変化させるため測定に時間がかかるという欠点がある。また、後者のようにCCDを用いる場合には分解能に限界があり、さらに、高感度にするに伴って検出速度が遅くなるという欠点がある。このように、従来の検出方法では、高速、高感度、広ダイナミックレンジを同時に満たした測定を行うことが難しかった。

【0008】本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであって、高速、高感度、広ダイナミックレンジが得られる全反射減衰測定装置を提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の表面プラズモンセンサーは、透明基板、および、この透明基板の一表面側に配された金属膜を備えてなるセンサユニットと、1次元方向に広がる多数のビーム成分を有する光ビームを発生させる光源と、前記光ビームを、該各ビーム成分が前記透明基板と前記金属膜との界面に対して互いに異なる入射角で入射するように、かつ、該界面で全反射するように、該界面に入射せしめる光学系と、前記界面で全反射した、前記各入射角に対応して互いに異なる反射角で反射する多数のビーム成分を含む光ビームを受光する光検出手段とを備え、前記界面に入射した光ビームが該界面で全反射減衰を示す角度を検出して、前記金属膜上に配される試料の分析を行う表面プラズモンセンサーにおいて、前記光検出手段が、前記界面で全反射した光ビームの各ビーム成分を受光可能の、該ビーム成分の広がりの方向に延びる受光面と、該受光面の一端に第一の電

(5)

特開平11-37934

極、他端に第二の電極を備えたフォトダイオードからなり、前記第一の電極および第二の電極からそれぞれ出力される、前記両電極間に入射した光ビームの前記全反射減衰を示す角度で入射したビーム成分による前記受光面上の暗線位置に依存する、該光ビームの各ビーム成分により生じる光電流の第一の積分光電流値および第二の積分光電流値の差に基づいて前記暗線位置を求める第一の演算手段をさらに備え、該第一の演算手段により求められた前記暗線位置から前記全反射減衰を示す角度を求めるものであることを特徴とするものである。

【0010】具体的には、前記ビーム成分の広がりの方向をx方向として前記両電極間の中心を原点とし、前記両電極間の距離をL、前記受光面の単位長当たりに光ビームが入射した場合に生じる光電流をI<sub>0</sub>とし、前記界面で全反射する光ビームが全反射減衰を生じる成分を含まない状態で前記受光面に入射されたときの前記両電極からの出力をそれぞれI<sub>10</sub>、I<sub>20</sub>としたとき、該両出力の関係が、

【0011】

【数1】

$$I_{10} = I_{20} \cdot \frac{L}{2} I_0$$

【0012】となるように前記全反射された光ビームを受光するように、前記試料の分析の前に、前記光検出手段を位置決めする位置決め手段を備え、前記第一の演算手段が、前記各電極から出力される前記第一の積分光電流値I<sub>1</sub>、前記第二の電極から出力される前記第二の積分光電流値I<sub>2</sub>；

【0013】

【数2】

$$I_1 = \left( \frac{L}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{L} x_A \right) I_0$$

$$I_2 = \left( \frac{L}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{L} x_A \right) I_0$$

【0014】を用いて、

【0015】

【数3】

$$x_A = \frac{L(L-1)(I_1 - I_2)}{2(I_1 + I_2)}$$

【0016】なる演算により、前記受光面上の暗線位置x<sub>A</sub>を求めることができる。

【0017】上記表面アラズモンセンサーにおいて、光ビームが前記界面の所定の方向の相異なる箇所に同じ入射状態で順次入射するように該光ビームの前記界面への入射位置を移動させる第一の入射位置移動手段と、該光ビームの入射位置の移動に伴って移動する、前記界面で全反射する光ビームが前記光検出手段の前記受光面に入射するように該光検出手段を移動させる第一の光検出手

段移動手段とを備え、前記金属膜上に配された試料について前記所定の方向へ1次元的に走査して測定を行うようにもよい。前記「第一の入射位置移動手段」とは、ガルバノミラー等を備えた光学系により光ビームを偏光せしめて入射位置を移動させる、例えばテレセントリック走査光学系のようなものであってもよいし、光源および光学系自体を機械的に移動せしめて入射位置を移動させるものであってもよい。また、光ビームの前記界面への入射位置の移動は相対的に行わればよく、光源および光学系は固定し、センサユニット自体を移動させることにより界面における光ビームの入射位置を移動することとしてもよい。

【0018】また、光ビームが前記界面の前記所定の方向と交差する方向の相異なる箇所に同じ入射状態で順次入射するように該光ビームの前記界面への入射位置を移動させる第二の入射位置移動手段と、該光ビームの入射位置の移動に伴って移動する、前記界面で全反射する光ビームが前記光検出手段の前記受光面に入射するように該光検出手段を移動させる第二の光検出手段移動手段とをさらに備え、前記金属膜上に配された試料について、前記所定の方向および該所定の方向と交差する方向へ2次元的に走査して測定を行うようにしてもよい。

【0019】あるいは、光ビームが前記界面の所定の方向の相異なる箇所に同じ入射状態で順次入射するように移動させる第一の入射位置移動手段を備え、前記光検出手段の前記受光面が前記所定の方向にも延びるものであり、前記光検出手段が前記所定の方向の一端に第三の電極を備え、他端に第四の電極を備えるものであり、前記第三の電極から出力される、前記第三および第四の電極間に入射した前記光ビームによって生じる該光ビームの入射位置に依存する第三の電流値と、前記第四の電極から出力される、前記光ビームによって生じる該光ビームの入射位置に依存する第四の電流値との差に基づいて、前記全反射した光ビームの前記所定の方向における入射位置を求める第二の演算手段をさらに備え、前記金属膜上に配された試料について1次元走査を行うようにしてもよい。

【0020】この場合、具体的には、前記所定の方向をy方向として前記両電極間の距離をM、該両極間の中心を原点とし、前記第三の電極から出力される前記第三の電流値をI<sub>3</sub>、前記第四の電極から出力される前記第四の電流値をI<sub>4</sub>、該両電極間に光ビームが入射した場合に生じる光電流をI<sub>y0</sub>としたとき、前記第二の演算手段が、前記全反射した光ビームの前記所定の方向における入射位置yを、前記各電極から出力される第三および第四の電流値、

【0021】

【数4】

(6)

特開平11-37934

$$I_3 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

$$I_4 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

【0022】を用いて、

【0023】

【数5】

$$y = \frac{M}{2} \cdot \frac{I_4 - I_3}{I_3 + I_4}$$

【0024】なる演算により求めることができる。

【0025】さらに、前記界面への前記光ビームの入射位置を、前記所定の方向と交わる方向に移動せしめる第二の入射位置移動手段をさらに備え、前記第一の入射位置移動手段と前記第二の入射位置移動手段とにより、前記金属膜上に配される試料について2次元走査を行うようとしてもよい。

【0026】なお、上記本発明の表面プラズモンセンサーの光検出手段は表面プラズモンセンサーにおける全反射減衰位置検出以外のいわゆる暗線位置を検出する暗線位置検出手段として使用することもできる。

【0027】

【発明の効果】本発明の表面プラズモンセンサーによれば、フォトダイオードからなる光検出手段と該光検出手段からの出力を基に演算を行う第一の演算手段を備えて光検出手段の受光面上の暗線位置を検出するようにしたことにより、位置信号をアナログ信号として即座にえられるので結果として全反射減衰角を高速に測定することができる。光検出手段の受光面は所望の大きさにとることができるために、光ビームの入射角範囲を大きくとることができ、測定のダイナミックレンジを広くできる。しかも、アナログ信号であるためCCD等のイメージセンサーで見られるピクセルサイズによる分解能の制限も無い。

【0028】従って、高速、高分解能、広ダイナミックレンジを同時に実現できる、実用的な1次元的もしくは2次元的な走査計測可能な表面プラズモンセンサーを実現することも可能となる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明の実施の形態に係る表面プラズモンセンサーの側面形状を示すものである。図示されるようにこの表面プラズモンセンサー1は、ガラス基板2と該ガラス基板2上に配された金、銀等からなる金属膜3とから構成され、試料Sを保持するセンサユニット4と、光ビームLを発生させる半導体レーザー等からなる光源5と、前記透明基板2と金属膜3との界面2aに対して、光ビームLを上記界面2aに集束させ各ビーム成分を同時に多数の角度で入射させる光学系6と、上記界面2aで全反射した光ビームLの光

量を検出する光検出手段(PSD)7と、該光検出手段7によって検出された光量に基づいて全反射減衰角θspを求める演算手段8とを備えている。

【0030】なお、ガラス基板2上に金等の金属膜3を形成する場合には、ガラス基板2上に予めクロムを1nmほど配した上で行う。これにより金属膜3の形成が容易となり、また、剥離が抑えられる。また、表面プラズモンセンサーによる分析においては、一般に、金属膜3上に結合反応膜(抗原(あるいは抗体))を形成し、特定の物質に選択的に応答する抗原・抗体反応を利用し、それと特異的に吸着する抗体(あるいは抗原)量を入射角の変化として測定している。

【0031】光学系6は、センサユニット4の透明基板2と密着せしめられる、紙面に垂直方向に延びる半円柱形のプリズム10と、光源5から発散光状態で出射光ビームLをプリズム10の長軸に垂直な面内のみで集束させるシリンドリカルレンズ11および13と、この光ビームLを矢印A方向から見た状態で平行光化するシリンドリカルレンズ12とから構成されている。なお、ガラス基板2とプリズム10とはマッチングオイルを介して密着せしめられるが、このガラス基板2とプリズム10は一体的に形成していくともよい。

【0032】光ビームLは、シリンドリカルレンズ11および13の作用により上述のように集束するので、図中に最小入射角θ1と最大入射角θ2とを例示するように、界面2aに対して互いに異なる複数の入射角θで入射する多数のビーム成分を含むことになる。なおこの入射角は、全反射角以上の角度とされる。光ビームLは界面2aで全反射し、この全反射した光ビームもまた互いに異なる複数の反射角で反射した多数のビーム成分が含まれることになる。

【0033】PSD7は、図2(b)に示すように、平板状シリコンの表面にP層16、裏面にN層17、そして中間にあるI層18の3層から構成され、上記界面2aで全反射した光ビームLの全てのビーム成分がP層16に入射するように配されている。なお、P層の両端には電極21、22が設けられており、P層に入射した光ビームは光电流とされ、光电流として電極21、22から分割出力される。

【0034】以下、上記構成の表面プラズモンセンサーによる試料分析について説明する。

【0035】一般に、PSDに光スポットが入射すると、入射位置には光エネルギーに比例した電荷が発生する。発生した電荷は光电流として抵抗層(この場合はP層)を通り、両端の電極から出力される。抵抗層は全面に均一な抵抗値を持つように作られているので、光电流は電極までの距離(抵抗値)に逆比例して分割されて出力される。

【0036】本発明に係るPSDにおいては、該PSDに入射する光ビームの各ビーム成分の入射位置にそれぞ

(7)

特開平11-37934

れ電荷が発生し、各位置から両電極21, 22までの距離に逆比例して光電流が分割される。従って、各ビーム成分により発生された光電流の総和が両電極21, 22から分割されて出力されることとなる。

【0037】ここで、反射角の変化方向をx方向として両電極21, 22間の中心を原点とし、両電極21, 22間の距離をL、両電極21, 22間の単位長さ当たりに光ビームが入射した場合に生じる光電流をI<sub>10</sub>とする。

【0038】試料分析の前に、まず、界面2aで全反射する、全反射減衰(ART)の生じていない光ビームをPSD7の両電極21, 22間に入射させた状態で、両電極21, 22から出力される信号I<sub>10</sub>, I<sub>20</sub>が、

【0039】

【数1】

$$I_{10} = I_{20} \cdot \frac{L}{2}$$

【0040】となるように、図示しない位置決め手段により反射光とPSDの位置関係を調整して位置決めする。

【0041】上述の手順で位置調整をした上で以下のようにして試料分析を行う。分析対象の試料Sはセンサユニット4上で金属膜3上の結合反応膜に接触する状態に保持される。そしてシリンドリカルレンズ11および13の作用で上述のように集束する光ビームしが、界面2aに向けて照射される。この界面2aで全反射した光ビームしがPSD7の受光面(P層)に入射される。

【0042】ここで、界面2aに全反射減衰角θ<sub>SP</sub>で入射したビーム成分は、金属膜2と試料Sとの界面に表面プラズモンを励起させ、このビーム成分については反射光強度が鋭く低下する。従って、PSD7の受光面上に入射する、界面2aで全反射した光ビームのうち前記ビーム成分が入射する位置は暗線となる。

【0043】PSD7の両電極21, 22から分割出力される積分電流値I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>は、

【0044】

【数6】

$$I_1 = \int_{\frac{L}{2}}^L \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{L} x \right) I_0 dx = \frac{L}{2} I_0$$

$$I_2 = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{2}{L} x \right) I_0 dx = \frac{L}{2} I_0$$

$$\frac{I_2 - I_1}{I_2 + I_1} = 0$$

【0045】であり、両積分電流値は演算手段8に入力される。演算手段8においては、この電流値に基づいて、

【0046】

【数3】

$$x_A = \frac{L(L-1)(I_1 - I_2)}{2(I_1 + I_2)}$$

【0047】なる演算により、暗線位置を求める。

【0048】受光面上の暗線位置は界面2aにおいて全反射減衰を生じた入射角度に対応するものであり、上記のような暗線位置検出により結果として全反射減衰角θ<sub>SP</sub>を得ることができ、試料中の特定物質を定量分析することができる。

【0049】なお、上記表面プラズモンセンサーは、容易に1次元もしくは2次元型の表面プラズモンセンサーとすることができます。1次元的もしくは2次元的な走査は、たとえば、光源、光学系、および光検出手段をセンサユニットに対して1次元的もしくは2次元的に移動させて、光ビームを界面上の異なる位置に順次入射させることにより達成することができる。1次元走査型の表面プラズモンセンサーとするためには、例えは、上述の表面プラズモンセンサーにおいて、ガルバノミラー等を備えた光学系により光ビームを図1における紙面に垂直な方向(Y方向)に偏向せしめて入射位置を移動させるテレセントリック走査光学系と、該テレセントリック光学系による光ビームの界面における入射位置の移動に同期しPSD7をY方向に移動せしめる光検出手段移動手段とを備えればよい。また、2次元走査型の表面プラズモンセンサーとするためには、上述の1次元走査型の表面プラズモンセンサーにおいて、プリズム10を含む光学系6とPSD7とを共通の搬送台に設置し、搬送台を第二の光学系移動手段かつ光検出手段移動手段として光学系6とPSD7とを矢印Z方向に移動せしめて、ZY面内を2次元的に走査可能とすればよい。

【0050】また、光学系移動手段および光検出手段移動手段は、光ビームの前記界面への入射位置の移動は相対的に行うものであればよく、光学系6およびPSD7は固定し、センサユニット自体を1次元もしくは2次元的に移動させるセンサユニット移動手段を光学系および光検出手段移動手段として用いてもよい。

【0051】また、上記実施の形態においては、1次元位置検出用PSDを例に挙げて説明したが、図3に示すように、一組の電極21', 22'に垂直な方向にもう一組の電極23, 24を備え、2次元位置検出することもできる。

【0052】たとえば、光ビームの界面への入射位置をプリズム10の長軸方向に走査して、1次元的に走査するタイプの表面プラズモンセンサーにおいて、PSDの受光面をプリズム10の長軸方向にその走査長だけ広がったものとし、走査により移動する光ビームの長軸方向の入射位置をPSDで検出するようにすればよい。この場合、センサー駆動への光ビームの各入射位置における全反射減衰角θ<sub>SP</sub>については、該全反射減衰角θ<sub>SP</sub>で入射したビーム成分によるPSD上の暗線位置を上述の場合と同様にして検出し、光ビームの長軸方向の入射位置は、

(8)

特開平11-37934

該入射位置に生じた電荷による光電流が両端の電極23, 24との距離に応じて該両電極23, 24から分割出力されることにより検出することができる。具体的には、両電極23, 24間の距離をM、両電極23, 24間の中心を原点とし、両電極23, 24間に入射する界面により全反射された光ビームにより生じた光電流を  $I_{y0}$ 、各電極から分割出力される電流をそれぞれ、 $I_3$ 、 $I_4$  とし、光ビームの受光面Y方向への入射位置を  $y$  とすると、各分割出力は、

【0053】

【数4】

$$I_3 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

$$I_4 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{2}{M} y \right) I_{y0}$$

【0054】であり、この出力が演算手段に入力され、演算手段において、

【0055】

【数5】

$$y = \frac{M}{2} \cdot \frac{I_4 - I_3}{I_3 + I_4}$$

【0056】なる演算により入射位置  $y$  が求められるようすればよい。

【0057】なお、上記の光検出手段は、表面プラズモンセンサーにおいてのみならず、暗線を検出する暗線位置検出手段として種々の用途に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である表面プラズモンセンサーの側面図

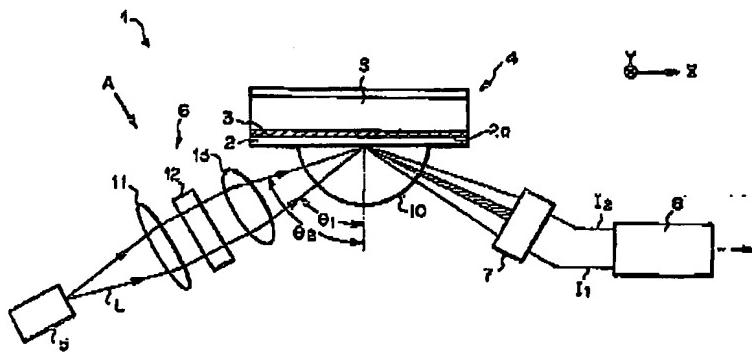
【図2】本発明の表面プラズモンセンサーにおいて用いられる光検出手段の概略図

【図3】2次元位置検出可能の光検出手段の概略図

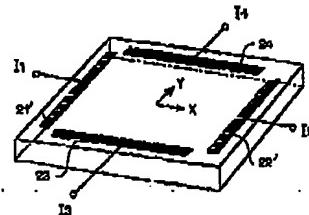
【符号の説明】

- 1 表面プラズモンセンサー
- 2 ガラス基板
- 2a 界面
- 3 金属膜
- 4 センサユニット
- 5 光源
- 6 光学系
- 7 光検出手段 (PSD)
- 8 演算手段
- 10 プリズム
- 21, 22 電極

【図1】



【図3】



(9)

特開平11-37934

## 【図2】

